

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-195790

(43)Date of publication of application : 21.07.1999

(51)Int.Cl.

H01L 29/786

H01L 51/00

(21)Application number : 10-295074

(71)Applicant : LUCENT TECHNOL INC

(22)Date of filing : 16.10.1998

(72)Inventor : HOWARD EDAN KATZ  
JOYCE G RAKINDANAM

(30)Priority

Priority number : 97 951779

Priority date : 16.10.1997

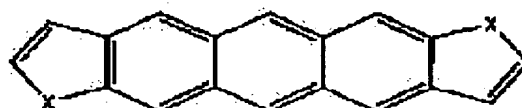
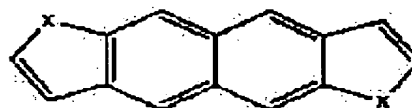
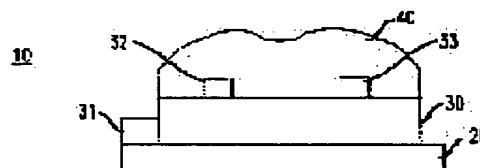
Priority country : US

## (54) THIN-FILM TRANSISTOR AND SEMICONDUCTOR MATERIAL THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve mobility, heat resistance and stability against oxidation and photooxidation by employing a specified condensed ring organic material as the semiconductor material for thin-film transistor.

SOLUTION: In a TFT device 10 having an organic semiconductor compound layer 40, the organic compound has a structure indicated by formula I or II or the anisotropic structure thereof. In the formula, X represents oxygen, amine or sulfur. The organic semiconductor compound layer 40 is formed over a dielectric layer 30, and spatially separated contacts 32, 33 are formed directly on the dielectric layer 30. It is so constituted that the organic semiconductor compound layer 40 is sandwiched between two spatially separated contacts 32, 33. The device 10 has a on/off ratio which is larger than  $10^2$  at 20° C. In order to obtain a device having a desired on/off ratio, the field effect mobility of the organic compound is set higher than  $10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/Vs, and the conductivity is set smaller than about  $10^{-6}$  S/cm.



II

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-195790

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月21日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>H 0 1 L 29/786  
51/00

識別記号

F I

H 0 1 L 29/78  
29/28

6 1 8 B

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-295074

(22) 出願日 平成10年(1998)10月16日

(31) 優先権主張番号 0 8 / 9 5 1 7 7 9

(32) 優先日 1997年10月16日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 596092698

ルーセント テクノロジーズ インコーポ  
レーテッド  
アメリカ合衆国, 07974-0636 ニュージ  
ャーシー, マレイ ヒル, マウンテン ア  
ヴェニュー 600

(72) 発明者 ハワード エダン カッツ

アメリカ合衆国 07901 ニュージャーク  
イ, サミット, バトラー パークウェイ  
135

(74) 代理人 弁理士 岡部 正夫 (外11名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜トランジスタ及び薄膜トランジスタ用半導体材料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 薄膜TFTに要求される特性を満たした有機半導体材料及びこれを用いた薄膜TFTを提供する。

【解決手段】 活性層が有機半導体層である薄膜トランジスタである。活性層の構造は、6員環、縮合芳香族環を二つもしくは三つ有し、5員環の複素芳香族環が縮合されたものである。5員環は、置換されていてもよい。置換される場合、置換基は、炭素原子を約2～約18有するアルキル基またはアルコキシル基である。有機半導体化合物の電界効果移動度は、 $10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ より大きく、導電率は約 $10^{-6} \text{ S/cm}$ より低い。これらの材質から得られる薄膜フィルムデバイスのオン/オフ比は、少なくとも約100である。

3

易である点が挙げられる。有機ベースデバイスの特性は、極端な条件下（例えば高温や低温）では、デバイスの密度や信頼性の点では、シリコンベースのTFTの特性には適合しない。しかし、有機ベースTFTは、極端な条件下での密度や信頼性よりも経済性が優先される場合には、有用である。

【0003】有機ベースTFTの半導体材料として、種々の有機材料が提案されている。例えば、リニアでコンジュゲートな分子として特徴付けられる、種々のp-チャンネル（ホール移動）材料が、TFT用の半導体材料として提案されている。また、Garnier, F.等による「コンジュゲートオリゴマー内のキャリア移動度の構造的基盤」[Synth. Met., Vol. 45, p163(1991)]では、有機半導体材料としてチオフェンオリゴマーが提案されている。また、Laquindanum, J., 等による「半導体ビルディングブロックとしてのベンゾジチオフェン環」[Adv. Mater., vol. 9, p. 36 (1997)]においては、ベンゾジチオフェンダイマーが提案されている。

【0004】また、Laquindanum, J., 等による「ペンタセン薄膜トランジスタ内の移動度の形態的起源」[Chem. Mater., Vol. 8, p. 2542 (1996)]では、ペンタセンが有機半導体材料として提案されている。

【0005】ホール移動度の特性を有して、TFTの有機半導体に用いることが提案されている他の有機半導体材料としては、Bao, Z等による「銅フタロシアニンによる高移動度を備えた有機電界効果トランジスタ」[Appl. Phys. Lett. Vol. 69, p. 3066 (1996)]で提案されているフタロシアニンが挙げられる。また、「高移動度を有した薄膜電界効果トランジスタ用の可溶でプロセスサブルなレジオレグラ（regioregular）ポリ（ヘキシルチオフェン）」[Appl. Phys. Lett. Vol. 69, p. 4108 (1996)]で提案されているポリ（アルキルチオフェン）も挙げられる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】これらの材料は、TFTデバイス用の有機半導体として魅力的なホール移動度を有している。しかし、商用としての有機半導体を用いたTFTデバイスに用いるには、これらの材料を幾つかの点で改良することが求められている。好ましい材質においては、移動度が高い[即ち、低電界もしくはゼロ電界伝導率（即ち $<10^{-6} \text{ S/cm}$ ）で少なくとも $0.01 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$ ]ことが求められる。好適なフィルムもまた、液相から付着され、少なくとも $200^\circ\text{C}$ での耐熱性を有し、さらに、酸化及び光-酸化に対して安定であることが求められる。

【0007】例えば、ペンタセンは、約 $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$ の移動度を有すると報告されている。しかし、ペンタセンは有機溶媒に非常に溶けにくいことから、ペンタセンのフィルムを溶液から形成することは難しい。また、ペンタセンは、酸素を含有する雰囲気下では経時酸化す

4

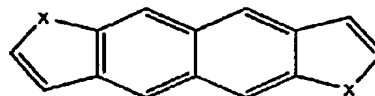
る傾向があり、したがって、酸化に対して不安定であるといえる。

【0008】従って、種々の材料がTFT用の有機半導体材料として提案されているものの、必要とされるすべての特性を満たした有機半導体材料は未だに得られていない。

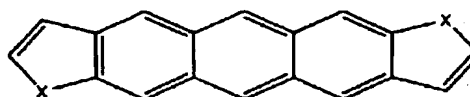
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、TFTに関し、その半導体材料は、以下のいずれかの一般式で示される縮合環有機材料である。

【化4】



又は



ただし、Xは、酸素（O）、アミン（NHまたは $\text{NCH}_3$ ）、又は硫黄（S）であり、また、シン（syn-）異性体あるいはシス異性体の構造[上述の構造は、アンチ（anti-）異性体あるいはトランス異性体の構造となっている]でもよい。

【0010】この材質は、置換されていても良く、未置換でもよい。置換されている場合、好適な置換基としては、例えば、約2～約18個の炭素原子を有するアルキル基及びアルコキシアルキル基が挙げられる。好ましくは、上記アルキル基及びアルコキシアルキル基の炭素原子数は、約4～約12である。置換される場合、置換基は、好適には、5員環である末端環のヘテロ異原子（X）に隣接する第3級炭素原子上に置換される。

【0011】この有機半導体は、分極可能な（極性）有機溶媒、例えばクロロベンゼン及びキシレンに対して、溶媒内の有機半導体の濃度が約0.01～約1パーセントで、かつ溶媒の温度が約 $70^\circ\text{C}$ である場合、可溶である。分極可能な有機溶媒は、芳香族の、分極可能な有機溶媒であることが好ましい。本発明の一実施例においては、有機半導体材料のフィルムは、これらの溶液から、従来のキャスト技術、即ち流し込み技術によって形成される。有機半導体材料のフィルムは、他の従来技術、例えば昇華等により製造することもできる。

【0012】本発明の一実施形態においては、有機半導体フィルムが溶液から製造され、好ましくは、有機半導体は、上述のように置換されて、有機溶媒内の溶解性を向上させることが好ましい。この有機半導体材料の融点は $250^\circ\text{C}$ より高く、かつ、固体もしくは溶液の状態では、空気中でも実質的に酸化されることはない。

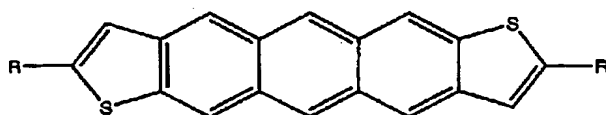
7

た。]

【0023】上述のジオン化合物(1g, 3mmol)を添加し、得られた混合物を窒素の下で48時間還流させた。その反応生成混合物を50℃に冷却し、遠心分離して固形分を得た。この固形分を暖かいシクロヘキサノールで二回洗浄した後に、氷酢酸で二回洗浄し、HCl水溶液(10%)で二回洗浄し、更にエタノールで二回洗浄した。得られた生成物は、アントラジチオフェンのシン、アンチ異性体の混合物であった。

【0024】本発明の一実施形態によれば、有機半導体材料は、5員環に置換基を有する。好適な置換基の例としては、炭素数が約2～約18のアルキル置換基及びアルコキシアルキル置換基が挙げられる。更に好適には、炭素数が約4～約12のアルキル置換基及びアルコキシアルキル置換基が挙げられる。アルキル置換基やアルコキシアルキル置換基の存在により、有機キャストイング溶媒への有機半導体の溶解性が向上する。

【0025】例えば、置換基をもたないアントラジチオフェンは、クロロベンゼンに対して約0.01～約0.1wt%溶解する。一方、置換基を有するアントラジチオ



ただし、Rは、上述のようにアルキルまたはアルコキシアルキル置換基である。上述したように、この化合物は、通常、シン、アンチ異性体の混合物である。置換されたアントラジチオフェンの合成法は、以下の実施例2に示す。

#### 【0029】実施例2

2, 3チオフェンジカルボキシアルデヒド(2, 3Thiophene dicarboxaldehyde) (2g, 14mmol)、p-トルエンスルホン酸モノヒドレート(2mg)、及びエチレングリコール(1.96g, 30mmol)を無水ベンゼン(25ml)に加えた。この混合物は、還流され、水がディーンスタークトラップ内に収集された。その後、この混合物を冷却し、水酸化ナトリウム水溶液(10%)で洗浄し、更に水で洗浄した。この混合物は、MgSO<sub>4</sub>により乾燥された。得られた生成物は、2, 3-ビス(1, 3-ジオキサラン-2-イル)チオフェン[2,3-bis(1,3-dioxolan-2-yl)thiophene]であった。この化合物は、以下の3つの異なるアルキル置換されたアントラジチオフェン：2, 8-ジヘキシルアントラジチオフェン、2, 8-ジドデシルアントラジチオフェン、及び2, 8-ジオクタデシルアントラジチオフェン、の合成に用いられた。

【0030】a. 2, 8-ジヘキシルアントラジチオフェンの合成

2, 3-ビス(1, 3-ジオキサラン-2-イル)チオフェン(3g, 10.3mmol)を無水テトラヒドロ

8

フェンは、適切な有機溶媒に対して約0.1～約1wt%溶解する。これらの材質において、溶解性を向上させることは、フィルムをの流し込み即ちキャストイングのためのプロセスラチチュード即ち製造許容範囲が大きくなることから、重要である。

【0026】製造許容範囲の拡大は、適切な溶媒の選択肢の拡大、溶液調製時の温度範囲の拡大、及び溶媒を蒸発させる際の温度及び圧力範囲の拡大により得られる。製造許容範囲が拡大することから、十分に純度が高く、かつ方向性の良い(well-ordered)フィルムが得られる可能性が高くなる。

【0027】純度が高く方向性が良好なフィルムは、より純度が低く、方向性が劣るフィルムに比較して、所望の電気性が得られる可能性が高くなる。

【0028】本発明に係る、置換基を有する有機半導体材料の一例は、置換基を有するアントラジチオフェンである。この置換基を有するアントラジチオフェンの例を以下の化学式に示す。

【化6】

フラン(tetrahydrofuran:THF)(50ml)に、窒素雰囲気下で溶解し、-78℃に冷却した。n-ブチルチウム(6.8ml, ヘキサン中2.5M)を滴下して加えた。5分経過後、1-ヨードヘキサン(2.5ml, 17mmol)をこの溶液に加えた。この溶液は、-78℃で攪拌され、一晩放置して室温に戻された。水を添加し、有機層を水で数回洗浄した。この有機抽出物は、MgSO<sub>4</sub>で乾燥され、濃縮された。この粗生成物は、シリカゲル(1:2エチルアセート:ヘキサン)を用いたカラムクロマトグラフィーによって純化された。

【0031】この生成物は、THF(50ml)と3NのHCl溶液に溶解され、少なくとも15分還流された。この溶液は、室温に冷却された。次に、氷を加えて、混合物をエーテルによって抽出した。結合された有機抽出物は、希炭酸ナトリウム(dilute sodium bicarbonate)により洗浄され、MgSO<sub>4</sub>により乾燥された。この生成物は、精製せずに、2, 8-ジヘキシルアントラジチオフェン-5, 11-ジオンのシン及びアンチ異性体混合物の調製に用いられた。この方法は、Dela Cruz等により、J.Org.Chem.Vol.57,p.6192(1992)に記載されている。

【0032】アルミニウムワイヤ(0.25g)を、塩化水銀(0.0025g)及び四塩化炭素(0.2ml)を含んだ無水シクロヘキサノール(25ml)内で、この混合物をゆっくりと熱しながら緩やかに還流

11

で調整した。

【0041】図2に示された電極32、33は、シャドウマスクを用いて半導体材の頂面に形成された。これらの接点は、それぞれ、幅は4mmまたは0.23mm、長さは1mmまたは0.15mmであった。これら接点における、幅と長さとの比は、それぞれ、4/1及び1.5/1であった。形成された接点の幅と長さとの比が1.5/1である半導体フィルムのアクティブ領域は、約0.03～約0.04mm<sup>2</sup>であった。形成された接点の幅と長さとの比が4/1である半導体フィルムのアクティブ領域は、約4mm<sup>2</sup>であった。

【0042】置換基を有していないアントラジチオフェンフィルムの電界効果移動度は、ゲート電圧を一定として、これらのフィルムが形成されたデバイスに対して、スイープされたソースドレイン電圧(0～100ボルト)をかけることで測定した。アントラジチオフェン半導体フィルムの移動度は、以下の式を用いて算出した。

$$I_{DS} = (WC_i/2L) \mu (V_G - V_0)^2$$

ただし、 $C_i$ は絶縁容量で、 $10 \text{ nF/cm}^2$ 、 $V_G$ はゲート電圧、 $I_{DS}$ はソースドレイン電流、 $\mu$ は移動度、 $V_0$ は外挿されたしきい値電圧である。

【0043】半導体材料のキャリア移動度の算出は、「半導体デバイス物理特性及び技術」[Sze, S. M., pp. 30-35, 200-207 (1985)]に記載されている。アントラジチオフェンフィルムが基板にデポジット即ち付着するときの温度は、フィルムの移動度に影響される。薄膜デバイスは、有機半導体フィルムを室温、60℃、70℃、85℃、及び100℃で付着させることで製造された。各付着温度のそれぞれにおいて、約10のデバイスを製造した。表1に、種々の温度における、付着されたフィルムの平均移動度を示す。

【0044】

【表1】

表 1

温度 (℃)	移動度 (cm <sup>2</sup> /Vs)
室温	0.02
60	0.04
70	0.045
85	0.09
100	測定不能

12

【0045】表1に示したデータを得るために測定されたデバイスは、図1Aに示される形状を有する。蒸着温度を100℃としたデバイスでは、連続的な半導体フィルムは形成されなかった。このフィルムが連続的でないので、電流は流れることが出来ない。従って、デバイスの移動度は測定できなかった。表1は、フィルムを付着させるときの基板の温度がフィルムの移動度に影響を与えることを示す。基板温度が85℃のときに、最大の移動度が測定された。

【0046】実施例2a-2cで記述したジアルキルアントラジチオフェン材のフィルムの移動度もまた測定した。測定された移動度を以下の表2に示す。測定された移動度は、図1Bに示される形状のデバイスにおいてのものである。接点における幅と長さとの比は、約1.5/1であった。接点の幅と長さとの比が4/1で、ジアルキルアントラジチオフェン半導体フィルムを備えたデバイスもまた製造した。

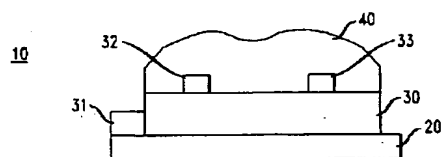
【0047】しかし、4/1の接点比のデバイスのフィルムの測定された移動度は、表2に示されるフィルムの移動度よりも約30%程度低かった。この結果は、大きい接点(4/1の比の接点)を付着させるときに生成される熱は、小さい接点(1.5/1の比の接点)で生成される熱よりも多量である、ということが原因となっており、この多量の熱によって、接触されている半導体フィルムの移動度が減少している。

【0048】

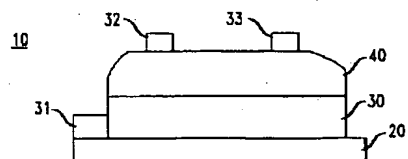
【表2】

15

【図 1 A】



【図 1 B】




---

フロントページの続き

(72) 発明者 ジョイス ジー. ラクインダナム  
 アメリカ合衆国 19438 ペンシルヴァニア,  
 ハーレイズヴィル, ウェストボーン  
 ロード 626